

(11)Publication number : 02-121976  
(43)Date of publication of application : 09.05.1990

(21)Application number : **63-275885** (71)Applicant : **mitsubishi kasei corp**  
(22)Date of filing : **31.10.1988** (72)Inventor : **HARA YOSHINORI**

**CONSTITUTION:** The hydrogenation of an aromatic o-dicarboxylic acid or its anhydride is conducted at 50 to 250°C, preferably at 100 to 200°C using a ruthenium catalyst containing (1) ruthenium, (2) organic phosphine, (3) a conjugate base of an acid lower than 2-pKa, preferably in combination of the ruthenium catalyst with (2) a neutral ligand. The partial hydrogen pressure in the reaction system is usually 0.1 to 100kg/cm<sup>2</sup>, preferably 1 to 10kg/cm<sup>2</sup>. The amount of ruthenium used in the catalyst is 0.001 to 10 moles per 1 liter of the reaction mixture.

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-121976

⑤Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成2年(1990)5月9日  
 C 07 D 307/88 7822-4C  
 B 01 J 31/24 8017-4G  
 // C 07 B 61/00 3 0 0 Z  
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭発明の名称 フタライド類の製造法

⑮特 願 昭63-275885

⑯出 願 昭63(1988)10月31日

⑰発明者 原 善 則 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社  
 総合研究所内  
 ⑱出願人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 ⑲代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

フタライド類の製造法

## 2 特許請求の範囲

- (1) 触媒の存在下に、芳香族オルソジカルボン酸もしくはその無水物を水素化してフタライド類を製造する方法において、触媒として、

- ① ルテニウム  
 ② 有機ホスフィン  
 ③ pKa が2よりも小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒を用いることを特徴とするフタライド類の製造法。

- (2) ルテニウム系触媒が更に

- ④ 中性配位子を含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフタライド類の製造法。

## 3 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は芳香族オルソジカルボン酸もしくはその無水物を水素化してフタライド類を製造す

る方法に関する。

## 〔従来の技術〕

フタライド類はナフタレンあるいはアントラセン誘導体合成の重要な中間体であり、又フタライドイソキノリンアルカライド類合成の原料としても利用されている。フタライド類を製造する方法として大別して以下の4つの方法が知られている。

- (i) オルソーリチオーベンジルアルコールとCO<sub>2</sub>との反応(例えば Hung.T.V.Aust.J. Chem. 34 383 ('81))  
 (ii) 安息香酸のクロルメチル化反応(例えば Bhattacharjee D.J. Heterocycle Chem. 17 315 ('80))  
 (iii) 芳香族オルトジカルボン酸類例えば無水フタル酸誘導体の還元反応(例えば Taub.D.Tetrahedron 24 2443 ('68))  
 (iv) 芳香族オルトジカルボン酸類例えば無水フタル酸誘導体の水素化反応  
 しかしながら(i)(ii)(iii)の方法では高価な原料

あるいは試薬を使用せざるを得ないという問題点に加えて、フタライド類を単離するために煩雑な操作をしなければならないという欠点があった。(4)の方法即ち無水フタル酸誘導体等の芳香族ジカルボン酸類を水素化する方法としては例えばニッケル系触媒を用いて液相懸濁相で水素化反応によりフタライド類を製造する方法が知られている。

(例えば、Kalenda A. Ann. 584 87 (1933))。

しかしながらこの様な不均一触媒を用いる系では一般に反応条件が苛酷にならざるを得ず100 kg/㎡以上の水素圧が必要とされる。

一方、均一系のルテニウム触媒を使用して上記の水素化反応を行なうフタライド類の製造法も知られており、例えば米国特許第3957827号には、 $[RuX_n(PR_1R_2R_3)_xLy]$ 型の触媒を使用して40～400 psiの条件で水素化反応を行なうことが記載され、また米国特許第4485246号には同様の触媒に

よる水素化反応を有機アミンの存在下に行なうこと、更には米国特許<sup>第</sup>4485245号には $[RuX_n(SnCl_3)(MR_3)_nLy]$ 型の触媒を用いて水素化反応を行なうことが記載されている。  
〔発明が解決しようとする課題〕

しかし上記の均一系のルテニウム触媒を使用する従来の方法には比較的温和な条件下で水素化反応が進行するという特徴のある半面、触媒活性はやや低水準にあるばかりか、触媒寿命は著しく短く、又ハロゲンを使用しているため反応装置の腐食が生ずるといふ致命的な問題点があった。

本発明は、上記の従来の問題点をすべて解決して、無水フタル酸等の芳香族オルソジカルボン酸、もしくはその無水物を従来のなく工業的に有利に水素化しうるフタライド類の製造法の提供を目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、かゝる目的を達成すべく鋭意検討した結果、芳香族オルソジカルボン酸、もし

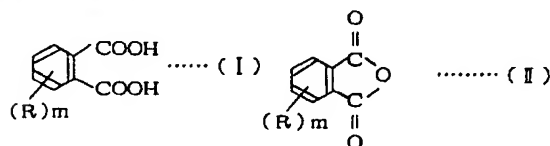
くはその無水物を水素化してフタライド類を製造する方法において、触媒として、

- ① ルテニウム
- ② 有機ホスフィン
- ③ pKaが2よりも小さい酸の共役塩基

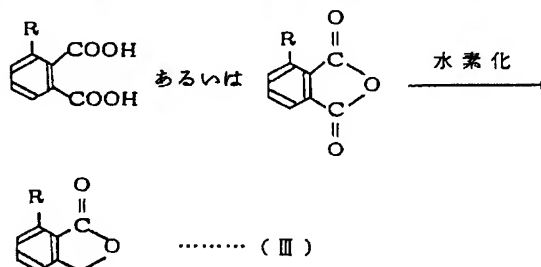
を含有するルテニウム系触媒を用いると水素化触媒活性が増加するばかりでなく、触媒の活性安定性向上に効果があることを見出し、本発明に到達したものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で原料として用いられる芳香族オルソジカルボン酸もしくはその無水物としては代表的には例えば下記一般式(I)及び(II)で表わされるものが挙げられる。



(式中Rはアルキル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基あるいはエステル基を示し、mは1～3の数を示す)芳香核に非還元性の置換基を導入した化合物であっても好適に相当するフタライド類に変換される。特に3-置換芳香族オルソジカルボン酸あるいは3-置換芳香族ジカルボン酸無水物を用いた場合、立体障害の少ないカルボニル基が選択的に水素化される(下記式(III))。



これら芳香族オルソジカルボン酸もしくはその無水物の具体例としては、フタル酸、メチルフタル酸、エチルフタル酸、フェニルフタル酸、

ジメチルフタル酸、トリメチルフタル酸、ヒドロキシフタル酸、メトキシフタル酸、ジメトキシフタル酸、クロルフタル酸、ブロムフタル酸、アミノフタル酸、メトキシカルボニルフタル酸又はこれらフタル酸類の酸無水物が挙げられる。

本発明の方法に用いる触媒は、

- ① ルテニウム
- ② 有機ホスフィン
- ③ pKa が2より小さい酸の共役塩基

を含有するルテニウム系触媒であり、好ましくは、かかるルテニウム系触媒が更に④中性配位子を含有したものである。

ここで、①ルテニウムとしては、その供給形態において金属ルテニウム及びルテニウム化合物のいずれもが使用可能である。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩あるいは錯化合物等が使用される。具体的には、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテ

ニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、トリス(アセチルアセトン)ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニルルテニウム酸ジカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、シクロペンタジェニルジカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラルルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。

これらの金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は、反応液中の濃度が反応溶液/リットル中のルテニウムとして0.0001〜/00モル、好ましくは0.001〜/0モルとなる量である。

することが可能である。

また、本発明の水素化反応主触媒を構成するルテニウムに対する付加的な促進剤として③pKaが2より小さい酸の共役塩基を用いることによって、主構成成分であるルテニウムの長所を生かして比較的温和な条件下で水素化反応を進行させることができる他、とくに水素化触媒活性の向上、活性安定性及び目的生成物の選択性の向上をはかることができる。

pKa が2よりも小さい酸の共役塩基としては触媒調製中又は反応系中においてかかる共役塩基を生成するものであればよく、その供給形態としてはpKa が2より小さいブレンステッド酸あるいはかかる酸の各種の塩等が用いられる。具体的には硝酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、ホウ酸、スルホン酸等の無機酸類、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルスルホン酸、オクタデシルスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン

本発明の方法においては、①ルテニウムとともに②有機ホスフィンの使用が必要であって、このものはルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられる。かかる有機ホスフィンの具体例としては、トリ-n-ブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、ジメチル-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロヘキシルホスフィン等のトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィン等のトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィン等のアルキルアリールホスフィン類、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン等の多官能性ホスフィン類等が挙げられる。

これらの有機ホスフィンの使用量は、ルテニウム/モルに対して、0.1〜/000モル、好ましくは1〜/00モルの範囲である。また、これらの有機ホスフィンは、それ自体単独で又はルテニウムとの複合体の形で、反応系に供給

酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、スルホン化スチレンージビニルベンゼン共重合体等の有機酸類等のブレンステッド酸もしくはこれらの酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、銀塩等が挙げられる。

又、これらの酸の共役塩基が反応系で生成すると考えられる酸誘導体の形で添加してもさしつかえない。例えば酸ハロゲン化物、酸無水物、エステル、酸アミド等の形で反応系に添加しても同様の効果が期待される。

これら酸あるいはその塩の使用量は、ルテニウムに対して0.01～1000モル、好ましくは0.1～100モルの範囲である。

本発明のルテニウム系触媒は、更に④中性配位子を含有することができる。

かかる中性配位子として水素、エチレン、プロピレン、ブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ブタジエン、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、ノルボナジエン等のオレフ

ジエチルフェニルホスフィネート、ジフェニルエチルホスフィネート、ジフェニルメチルホスホネート、0,0-ジメチルメチルホスホノチオレート、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等の有機ホスフィン以外の含磷化合物が挙げられる。

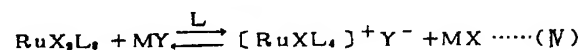
本発明は、反応原料、反応生成物、反応溶媒等が同時に中性配位子として作用する場合も含むものである。

本発明の方法に使用されるルテニウム系触媒はあらかじめ合成、単離して使用してもよい（例えば、J. Organometal. Chem. 77 C-31 ('74)）、又その前駆体をそれぞれ単独に反応系に添加して反応系内でルテニウム系触媒を調製して使用してもよい。

本発明のルテニウム系触媒の合成法としては、例えば、シクロオクタジェンジクロロルテニウム、ジクロロトリストリフェニルホスフィンル

テニウム等；一酸化炭素、ジエチルエーテル、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン、プロピオン酸、カブロン酸、酪酸、安息香酸、酢酸エチル、酢酸アリル、安息香酸ベンジル、ステアリン酸ベンジル、バレロラクトン等の含酸素化合物；酸化窒素、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、シクロヘキシルイソニトリル、ブチルアミン、アニリン、トルイジン、トリエチルアミン、ピロール、ピリジン、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、1,1,3,3-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドン、カプロラクタム、ニトロメタン等の含窒素化合物；二硫化炭素、n-ブチルメルカプタン、チオフェノール、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、チオフェン、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等の含硫黄化合物；トリブチルホスフィンオキシド、エチルジフェニルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、

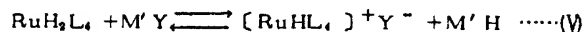
テニウム等のハロゲン含有ルテニウム化合物に  $M^+Y^-$ （Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属、I B属の金属、又はオニウム陽イオンを示し、YはpKaが2よりも小さい酸の共役塩基を示す）の様な塩で処理することによって合成することができる（例えばInorg. Chem. 17 1963 ('78) 式(IV)参照）。



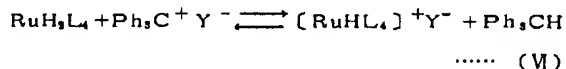
（式中、Xは塩素、臭素等のハロゲンを示し、Lは有機ホスフィンあるいは中性配位子（ただし有機ホスフィンを1つ以上含む）を示す。M、Yは前記定義と同じ意味を示す。）

又、ジヒドリドテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ヒドリドクロトリストリフェニルホスフィン）ルテニウム等のルテニウムヒドリド化合物、あるいは水素化反応条件下でルテニウムヒドリド化合物を生成するルテニウム化合物にpKaが2よりも小さいブレンステッド酸あるいはその塩（アン

モニウム塩、ホスモニウム塩、スルモニウム塩あるいはオキシモニウム塩等のオニウム塩化合物)を添加する方法(例えばJ.Chem.Soc.Dalton Trans. 370 ('75)。式V参照)



(式中L、Yは前記定義と同じ意味を示し、M'はプロトン、アンモニウム、ホスモニウム、スルモニウム、オキシモニウムイオン等のオニウム陽イオンを示す。)、またはトリフェニルカルベニウムイオンあるいはトロピリウムイオンの様な安定なカルベニウムイオンの塩(対アニオンはpKaが2より小さい酸の共役塩基)で処理する方法(例えばInorg. Chem. 17 1965 ('78)、式(VI)参照)。



(式中L、Yは前記定義と同じ意味を示す。)等によって触媒を調製することができる。

ルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N,N,N,N-テトラエチルスルファミド等のその他のアミド類、N,N'-ジメチルイミダゾリドン、N,N,N,N-テトラメチル尿素等の尿素類、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類、テトラグライム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)、1,8-クラウン-6等のポリエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等の炭酸エステル類等である。

本発明の方法により水素化反応を行うためには、反応容器に反応原料と触媒成分並びに所望により溶媒を装入し、これに水素を導入すればよい。水素は、窒素や二酸化炭素等の反応に不活性なガスで希釈されたものであってもよい。

本発明の方法は、溶媒の不存在的下に、すなわち反応原料そのものを溶媒として実施することもできるが、反応原料以外の溶媒を使用することもできる。このような溶媒としては例えば、ジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジオキササン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、フェノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トルイル酸等のカルボン酸類、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、安息香酸ベンジル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素、n-ヘキササン、n-オクタン、シクロヘキササン等の脂肪族炭化水素、シクロロメタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物、N,N-ジメチルホ

反応温度は、通常50~250℃、好ましくは100~200℃である。反応系内の水素分圧は、通常0.1~100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1~10 kg/cm<sup>2</sup>である。もちろん、さらに低い圧力又は高い圧力下で実施することも不可能ではないが、工業的に有利ではない。

反応は、回分方式および連続方式のいずれで実施することもできる。回分方式の場合の所要反応時間は通常1~20 hrsである。

反応生成液からは、蒸留、抽出等の通常の分離精製手段により、目的物であるラクトン類を回収することができる。また、蒸留残渣は、触媒成分として反応系に循環することができる。

#### [実施例]

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが本発明の要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

70 mlのスピナー攪拌オートクレーブにルニウムアセチルアセトナート20 mg(0.05

mmol)、トリオクチルホスフィン0.2 ml (0.5 mmol)、p-トルエンスルホン酸 76 mg (0.4 mmol) 及び無水フタル酸 4 g と テトラエチレングリコールジメチルエーテル 16 ml を仕込み、オートクレーブ内を不活性ガスで置換後、室温で水素を 50 KG 圧入し、オートクレーブを 200°C に昇温し 3 時間反応を行った。反応後、オートクレーブを開け、生成物をガスクロマトグラフィーにより定量した。その結果フタライドの収率は 91% であった。

#### 実施例 2

実施例 1 において溶媒として用いた <sup>テ</sup>テトラエチレングリコールジメチルエーテルの代りにジオキサンを用いて同様の反応を行った。

反応後溶媒をエバポレーターで留去し、残渣をエーテル-ジクロロメタンで再結晶し白色の固体としてフタライドを収得した。フタライドの収率は 84% であった。

#### 比較例 1

実施例 2 において用いた p-トルエンスルホン酸を用いなかった以外、実施例 2 と同様の反応

内を不活性ガスで置換後、室温で水素を 50 KG 圧入しオートクレーブを 200°C に昇温して 3 時間反応を行った。

反応後、オートクレーブを開け溶媒を留去後、残渣をエーテル-ジクロロメタンで再結晶して白色の固体を 2.4 g (収率 60%) を得た。元素分析の結果からヒドロキシフタライドであることが確認された。

元素分析値; 計算値 C; 64.0, H; 4.0  
分析値 C; 63.9, H; 3.9

又、<sup>1</sup>Hnmr の測定の結果から 3-ヒドロキシフタライドであることが判明した。

<sup>1</sup>Hnmr スペクトル CH<sub>2</sub> 5.32 ppm(S)  
Ar-H 7.18 ppm(d),  
7.30 ppm(d),  
7.40 ppm(t)  
J = 7.6 Hz

#### 実施例 6

実施例 2 で用いた水素圧 50 KG の代りに水素圧 20 KG で反応した以外実施例 2 と同様の

を行った結果、フタライドの収率は 61% であった。

#### 実施例 3

実施例 2 で用いた無水フタル酸の代りにフタル酸 4 g を用いた以外実施例 2 と同様の反応を行った結果、フタライドの収率は 65% であった。

#### 実施例 4

実施例 2 で用いた無水フタル酸の代りに 4-クロル無水フタル酸 4 g を用いた以外、実施例 2 と同様の反応を行った結果、4-クロルフタライドの収率は 90% であった。脱クロル化生成物であるフタライドは痕跡量副生していた。

#### 実施例 5

70 ml のスピナー攪拌オートクレーブにルチニウムアセチルアセトナート 20 mg (0.05 mmol)、トリオクチルホスフィン 0.2 ml (0.5 mmol)、p-トルエンスルホン酸 76 mg (0.4 mmol) 及び 3-ヒドロキシ無水フタル酸 4 g とジオキサン 16 ml を仕込み、オートクレーブ

反応を行った結果、フタライドの収率は 67% であった。

#### 〔本発明の効果〕

本発明によれば芳香族オルソジカルボン酸またはその無水物を水素化してフタライド類を製造するのにあたり、本発明のルチニウム、有機ホスフィン及び酸解離定数 pKa が 2 より小さい酸の共役塩基を触媒として均一液相で反応を行うことにより従来法に比してより安価に温和な条件で収率良く目的とするフタライド類を得ることができる。

出願人 三菱化成株式会社  
代理人 弁理士 長谷川 一  
ほか / 名